



## Characterization of Co-24,7Cr-5,4W-5 Mo-Si alloy used dental applications produced by additive manufacturing method

Ebuzer Aygül<sup>1\*</sup>, Senai Yalçınkaya<sup>2</sup>, Yusuf Şahin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Hakkari University, Engineering Faculty, Department of Mechanical Engineering, 30000, Hakkâri, Turkey

<sup>2</sup>Marmara University, Engineering Faculty, Department of Mechanical Engineering, 34840, Maltepe, Istanbul, Turkey

<sup>3</sup>Nişantaşı University, School of Civil Aviation, Department of Pilotage, 34481742, Sariyer, Turkey

### Highlights:

- Dental alloy product
- Production by SLM technique
- Get faster solutions and results compared to other methods

### Keywords:

- Co-Cr-Mo-alloy
- Additive Manufacturing
- Biomaterial
- Microstructure
- Mechanical Properties

### Article Info:

Research Article

Received: 09.01.2020

Accepted: 05.05.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.672469

### Correspondence:

Author: Ebuzer Aygül

e-mail:

ebuzer.aygul@marmara.edu.tr

phone: +90 538 645 8005

### Graphical/Tabular Abstract

In this study, additive manufacturing production technique was preferred to produce Co-Cr biomedical alloy with Wolfram (W), Silicon (Si), and Molybdenum (Mo) doped. In biomedical applications, the alloy consisting of Wolfram (W), Silicon (Si), Molybdenum (Mo), Chromium (Cr), and Cobalt (Co) elements is known for its good wear and high corrosion value. Two Co-Cr-Mo alloys were produced using the Selective Laser Melting (SLM) method, which is one of the additive manufacturing techniques. The samples were subjected to a secondary annealing process. The microstructures of the produced alloys were examined by X-ray diffractometer (XRD), energy diffraction X-ray analysis (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). Then, mechanical properties of alloys were analyzed by electrochemical corrosion test, micro hardness test and Archimedes principle density measurement. The results obtained from the analyzes showed that a co-Cr-Mo alloy with homogenous microstructure was produced by the additive manufacturing production technique and secondary heat treatment caused serious changes on the microstructure and mechanical properties of the material (Figure A).

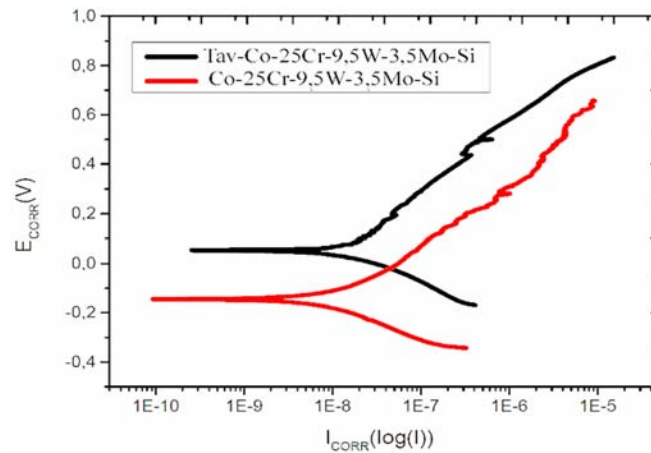


Figure A. The graphical abstract of manuscript

**Purpose:** To reveal the effects of temperature on microstructure and mechanical properties and to show that SLM can produce homogeneous alloy.

### Theory and Methods:

The whole production process is the powder metallurgy production process. Production with SLM is part of this process. The applied analyzes are intended to prove production.

### Results:

Annealing has caused a change in the microstructure and mechanical properties of the alloy used in dental applications and production with SLM enables the production of homogeneous alloys.

### Conclusion:

It is expected that only additive manufacturing methods will be known as the production process of medical alloys in the coming years.



## Diş hekimliği uygulamalarında kullanılan Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si alaşımının eklemeli imalat yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu

Ebuzer Aygül<sup>1\*</sup>, Senai Yalçınkaya<sup>2</sup>, Yusuf Şahin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 30000 Hakkâri, Türkiye

<sup>2</sup>Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34840, Maltepe, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup>Nişantaşı Üniversitesi, Sivil Havacılık Yüksek Okulu, Pilotaj Bölümü, 34481742, Sarıyer İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Dental alaşımlı ürün
- SLM tekniği ile üretim
- Diğer yöntemlere göre daha hızlı çözüm ve sonuç elde etme

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 09.01.2020

Kabul: 05.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.672469

#### Anahtar Kelimeler:

Co-Cr-Mo,  
eklemeli İmalat,  
biyomalzeme,  
mikroyapı

#### ÖZ

Bu çalışmada eklemeli imalat üretim tekniği Wolfram (W), Silisyum (Si), ve Molibden (Mo) katkılı Co-Cr biyomedikal alaşımını üretmek için tercih edilmiştir. Biyomedikal uygulamalarda, Wolfram (W), Silisyum (Si), Molibden (Mo), Krom (Cr), ve Kobalt (Co) elementlerinden oluşan alaşım, yüksek aşınma ve iyi korozyon direnci ile bilinir. Eklemeli imalat üretim tekniklerinden Seçici Lazer Ergitme (SLM) yöntemi kullanılarak iki adet Co-Cr-Mo alaşımı üretilmiştir. Üretilen numunelerden biri daha sona ikincil bir ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen alaşımların mikro yapıları X-Işını difraktometresi (XRD), Enerji yayımlı X-Işını analizi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Daha sonra, alaşımların elektrokimyasal korozyon testi, mikro sertlik testi ve Arşimet prensibi yoğunluk ölçümü ile mekanik özellikleri analiz edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen veriler şunu göstermiştir, eklemeli imalat üretim tekniği ile homojen mikroyapılı bir Co-Cr-Mo alaşımı üretilmiştir. Ayrıca tavlama ısı işlem, malzemenin mikro yapısı ve mekanik özellikleri üzerinde ciddi değişikliklere sebep olmuştur. Bu değişikliklerden en önemlisi alaşımı oluşturan tanelerin küçülmesine sebep olarak, alaşımın mikro sertlik değerinin artmasına neden olduğu görülmüştür.

## Characterization of Co-24,7Cr-5,4W-5 Mo-Si alloy used dental applications produced by additive manufacturing method

### H I G H L I G H T S

- Dental alloy üroduct
- Production by SLM technique
- Get faster solutions and results compared to other methods

#### Article Info

Research Article

Received: 09.01.2020

Accepted: 05.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.672469

#### Keywords:

Co-Cr-Mo,  
additive manufacturing,  
biomaterials,  
microstructure

#### ABSTRACT

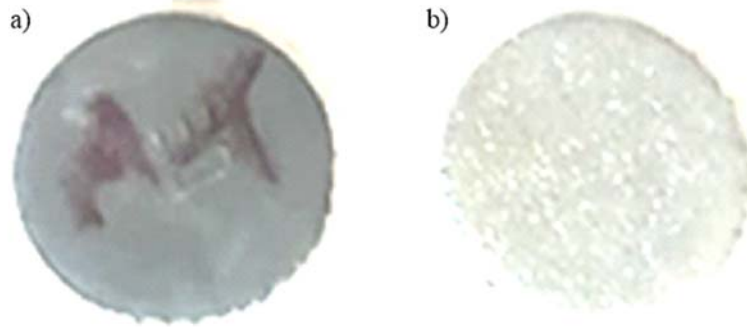
In this study, additive manufacturing technique was preferred to produce Wolfram (W), Silicon (Si), and Molybdenum (Mo) doped Co-Cr biomedical alloy. In biomedical applications, the alloy consisting of Wolfram (W), Silicon (Si), Molybdenum (Mo), Chromium (Cr), and Cobalt (Co) elements as known for its high wear and good corrosion resistance. Two group of Co-Cr-Mo alloys were produced using the Selective Laser Melting (SLM) method, one of the additive manufacturing manufacturing techniques. One of the produced samples was then subjected to a secondary heat treatment process. The microstructures of the produced alloys were investigated using X-Ray diffractometry (XRD), Energy dispersive X-Ray analysis (EDX) and scanning electron microscope (SEM). Then, the mechanical properties of the alloys were analyzed by electrochemical corrosion test, microhardness test and Archimedes principle density measurement were the final tests. The data obtained as a result of the analyzes showed that a homogeneous microstructured Co-Cr-Mo alloy was produced by the additive manufacturing production technique. In addition, heat treatment caused serious changes on the microstructure and mechanical properties of the material. The most important of these changes was the reduction of the grains forming the alloy, resulting in an increase in the microhardness value of the alloy.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Diş hekimliği uygulamalarında kullanılan Co-Cr esaslı alaşımları üretmek için döküm yöntemi yaygın olarak kullanılan üretim yöntemi olmasına rağmen, eklemeli imalat üretim tekniklerinden olan seçici lazer ergitme (SLM) yöntemi diş hekimliği camiasında adından sıkça söz ettiren yeni bir üretim tekniği olmuştur [1]. Geleneksel döküm tekniği ile karşılaştırıldığında, SLM karmaşık geometri yapıları üretebilir, teknisyenler tarafından yapılan hataları önleyebilir, döküm işlemi sırasında olabilecek kontaminasyonları önleyebilir ve alaşımların safsızlık boyutunu azaltabilir [2, 3]. Geleneksel döküm ile karşılaştırıldığında, SLM tekniği ile üretim alaşımın yüzey ve mikro yapısını değiştirir. Buna karşılık, Cr, Co ve Mo gibi potansiyel olarak toksik iyonların salınması da dâhil olmak üzere, vücut sıvılarıyla doğrudan temasın olduğu biyolojik ortamlarda alaşımın özelliklerini belirleyen yüzey mikro yapısıdır. İyon salınımı vücut mekanizmasının bozulmasına sebep olabilir hatta kanser gibi hastalıklarında tetiklenmesini sağlayabilir. Bu yüzden potansiyel toksik iyonların salınma tehlikesi içeren medikal alaşımlarda en önemli özellikler homojen bir mikro yapının elde edilmesi ve korozyon-aşınmaya karşı gösterilen yüksek direnç olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel döküm teknikleri ile hazırlanan Co-Cr alaşımlarının çeşitli bileşenlerinin çözünme özellikleri daha önce belgelenmekle birlikte [4], SLM yoluyla üretilen Co-Cr alaşımlarından iyon salınımı rapor edilmemiştir.

Co-Cr alaşımları metal-seramik restorasyonların yanısıra, kuron, köprü, parsiyel takma, yapay-eklemler, kalça-diz eklemleri ve ikincil kalıp yapılarının imalatına da uygundur. Kobalt-Krom (Co-Cr) alaşımları başlıca üç elementten oluşmaktadır: Kobalt (Co), krom (Cr) ve molibden (Mo). Eklemeli imalat yöntemleri ile üretilen başlıca Co-Cr alaşımları *Co-Cr-W-Si*, *Co-Cr-W-5,4Mo-Si*, *Co-Cr-W-3,5Mo-Si*, *Co-Cr-W-5Mo-Si* olarak verilebilir. Co-Cr alaşımlarının ana yapısını oluşturan metallerin bileşiklerdeki katkı oranları verilmiştir (Eş. 1), [4, 5].

$$\begin{aligned} 58 \leq Co \leq 64,00, 24 \leq Cr \leq 33, 4 \leq W \leq 9, 1 \leq Si \leq 3, 3 \leq Mo \leq 6 \end{aligned} \quad (1)$$



**Şekil 1.** W, Mo and Si-katkılı Co-Cr alaşımları, (a) ısıtılmış numune ve (b) standart numune (W, Mo and Si-doped Co-Cr alloys, (a) heat treated sample, (b) standard sample)

Biyomedikal alaşımlarının üretilmesinde kullanılan metal tozlarının büyüklüğü, geometrik yapısı ve kalitesinin, malzemenin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür [4, 5].

Co-Cr-W alaşımının mikro yapısal özelliklerini geliştirmek ve daha ince yapılı bir alaşım elde etmek adına Co-Cr-W alaşımına Mo (Molibden) eklenerek Co-Cr-W-Mo-Si alaşımı elde edilmiştir [6-8]. Bu iki alaşım dişçilik uygulamalarında ve yapay eklem yapımında sıkça kullanılmaktadırlar. Ayrıca bu alaşımın Molibden katkısı alaşımın mukavemetini artırır, fazla yük altındaki eklemlerde de alaşımı kullanmaya uygun hale getirir ve alaşımın daha ince taneli hale gelmesini sağlar. Co-Cr esaslı alaşımlar paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarına kıyasla daha yüksek aşınma direncine sahiptirler. Ayrıca korozyon ve sıcaklığa karşıda yüksek etki gösterdikleri bilinir. Biyomalzemeler arasında Co-Cr alaşımlarının biyoyumluluk değerlerinin paslanmaz çeliklerden daha iyi olduğu bilinir fakat titanyum ve alaşımlarının değerlerinin Co-Cr alaşımları biyoyumluluk değerlerinden çok üstün oldukları bilinir [9]. 1938'de geliştirilen vitalyum (Co-Cr-Mo) ilk metal protezdir [10]. Vitalyum gibi kobalt temelli birçok alaşım geliştirilmiş olmasına karşın metallerin uğradığı korozyon canlılar için tehlike oluşturmaya başlamıştır. İnsan vücudu içerisindeki oksijenli tuzlu su çözeltisi metallerin korozyona uğramasını hızlandırır bu yüzden korozyon metaller için en önemli etmen haline almıştır [11]. Bu çalışmada; iki adet Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si (standart ve tavllanmış) biyoalaşımlar eklemeli imalat tekniklerinden olan SLM aracılığı ile üretilmiştir. XRD, SEM/EDX, Mikro Sertlik ve korozyon direnci ölçümleri bu standart ve tavllanmış numuneler üzerinde yapılmıştır. Isıl işlemin; ana malzemenin mikroyapısı ve fiziksel/mekanik/korozyon özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

## 2. MALZEMELER VE YÖNTEMLER (MATERIALS AND METHODS)

Ağırlıkça %5,4(W)-%1(Si)-%5(Mo) katkılı Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si bioalaşımları eklemeli imalat üretim

tekniklerinden SLM yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İki adet üretilen alaşım için *MYSINT* firmasının *MYSINT 100 Dual Laser* cihazı kullanılmıştır. Numunelerin oksitlenmesinin önüne geçilmesi için üretim işlemi azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerden bir adet numune 4 saat süre ile 980 °C sıcaklıkta tavlama tabii tutulmuştur. Isıl işlem için kullanılan fırının (*Protherm, PLF serisi*) rampa sıcaklığı ~5 °C/dk'dır. SLM yöntemi ile üretilen iki adet numune Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a ısıl işlem görmüş numuneye ait, Şekil 1b ise standart numuneye ait resimdir.

*Scheftner Dental alloy* firmasından sağlanmış Co-Cr-Mo toz karışımına ait kimyasal birleşim Tablo 1'de verilmiştir. Üretici firma tarafından sağlanan toz karışımına ait mekaniksel değerler sırasıyla; yoğunluk 8,6 g/cm<sup>3</sup>, Vickers metoduyla ölçülen sertlik değerleri 470/430 (HV10)'dir.

**Tablo 1.** W, Mo ve Si-katkılı Co-Cr alaşımının Kimyasal Bileşenleri

(Chemical Components of W, Mo and Si-doped Co-Cr alloy)

Element	Kobalt	Krom	Wolfram	Silisyum	Molibden
İçerik (wt %)	63,9	24,7	5,4	1	5

Eklemeli imalat yöntemi ile üretilen numuneler için XRD analizi *XRD-6100* Shimadzu cihazı kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçüm detayları şu şekildedir; Cu X-ışını tüpü, Voltaj = 40,0 (kV), ve akım = 30,0 (mA). Numunelerin tane büyüklükleri, gözenek yapıları ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi için *FEI XL30 Sirion* taramalı electron mikroskopu kullanıldı. Numunelerin mikro sertlik değerleri *FM-310* Vickers sertlik test ölçüm cihazı ile elde edildi. Arşimet prensibi ile numunelerin yoğunluğunu ölçmek için *XB 320M* cihazı kullanıldı. Son olarak numunelerin korozyon oranları elektrokimyasal korozyon testi ile belirlendi. Gamry firmasının *interface-1000* seri nolu elektrokimyasal analiz cihazı numunelerin korozyon ölçümlerinin alınmasında kullanıldı. Elektrokimyasal tafel eğri analizleri *Gamry Echem Analyst* yazılımı kullanılarak elde edildi.

### 2.1. Korozyon Testi (Corrosion Testing)

Bu çalışmada alaşımların korozyon değerleri elektrokimyasal korozyon ölçüm tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal korozyon anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşturulması ve kullanılması esasına dayanır. Çalışmamızda korozyon hızı akım-potansiyel eğrileri yardımıyla yarı logaritmik ölçekte çizilen eğri (Tafel ekstrapolasyonu yöntemi) ile tayin edilmiştir. Elektrokimyasal korozyon ıslak ortam da ölçme esasına dayanmaktadır. Metalik biyomalzemeler de vücudun ıslak ortamında çevresel etkileşim sonucunda elektrokimyasal bozulmaya uğrarlar. Bu olumsuz durum korozyonu, doku ve organ zehirlenmesine neden olurken aynı zamanda malzemeninde fiziksel veya kimyasal özelliklerinde değişikliğe neden olur ve zararlı iyon salınımını başlatır. Korozyon testi yapılacak olan alaşımlar yüksek mesh zımpara kâğıdı ve ultrasonic banyoda temizlenmiştir. Daha

sonra bakalite alınmış metal alaşımları elektrot olarak bağlantısı yapılarak korozyon düzeneği içine yerleştirilmiştir. Korozyonu ölçülen metaller elektrot ve grafit katot kullanılarak belirlenen potansiyel aralığında tafel eğrileri ve açık devre voltajları elde edilmiştir. Çalışma elektrotlarına (alaşımlar) karşılık kullanılan referans elektrotları ise kalomeldir. Gamry firmasının *interface 1000* seri nolu elektrokimyasal analiz cihazı tüm korozyon ölçümlerinin alınmasında kullanılmıştır. Katot olarak grafit kullanılmıştır. Testten önce numunelerin açık çevrim potansiyeline (*Ecorr*) 40 dakikada ulaşılmıştır. Elektrokimyasal tafel eğri analizleri *Gamry Echem Analyst* yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Alaşımların in vivo çalışmasının bir ögesi olarak elektrokimyasal korozyon testinin sulu ortamı için Ringer çözeltisi tercih edilmiştir. Çözeltiyi oluşturmak için bir adet Ringer tablet, 15 dakika boyunca 121 °C'de 500 ml saf su içinde kalsine edilmiştir. Kullanılan tabletin tipik kimyasal bileşimi; *Amonyum Klorür 0,00525*; *Sodyum Hidrojen Karbonat 0,005*; *Kalsiyum klorür-2-hidrat 0,04*; *potasyum klorür 0,00525*; *sodyum klorür 1,125* şeklindedir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

#### 3.1. X Işını Kristalografisi (XRD Analysis)

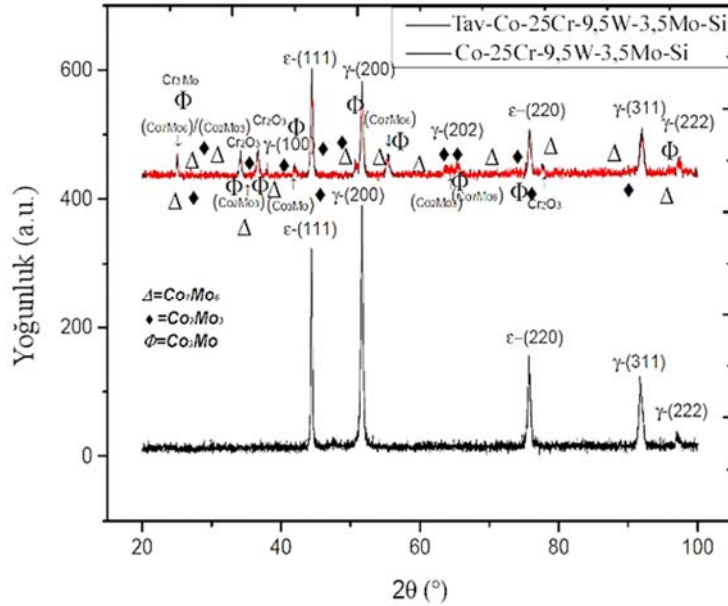
XRD analizi; olası XRD fazlarını bulmak için XRD-6100 Shimadzu cihazı kullanılarak, (20-100)° tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. XRD difraktometresi sonucunda keşfedilen tüm fazlar Şekil 2'de indexlenmiştir. Co-Cr esaslı alaşımlar çoğunlukla iki fazda bulunurlar. Bunlar, yoğun miktarda kobaltın (Co) varlığından kaynaklanan  $\epsilon$ -Co (h.c.p) ve  $\gamma$ -Co (f.c.c) yapılarıdır [12]. Genel itibari yapılarında yüksek değerde  $\epsilon$ -Co (h.c.p) faz yapısı bulundurulur fakat yüksek sıcaklık değişimlerinde veya katkı elementleri ile özellikle alaşıma Molibden (Mo) katılanmasında baskın  $\gamma$ -Co (f.c.c) faz yapısında ortaya çıkması sağlanır. Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si alaşımının difraktometresine bakıldığında tavlama numune ile arasında oldukça ciddi değerlerde mikroyapı değişikliğinin olduğu görülmektedir. Numunelerin difraktometrelerinde hedeflenen ana fazlar ( $\epsilon$ -Co (h.c.p) ve  $\gamma$ -Co (f.c.c)) saptanmışken tavlama numunenin yapısında yoğun miktarda extra  $\gamma$ -Co (f.c.c) faz yapısına sahip *Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>*, *Co<sub>3</sub>Mo* ve *Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>* yapıları tespit edildi. Jabbari ve arkadaşlarının çalışmasında *Co<sub>3</sub>Mo* tespit edilmiş olmasına rağmen *Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>* ve *Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>* literatürde yeni gözükmemektedir. Bu durum Molibden katkısı ve tavlamanın Co-Cr esaslı alaşımlarda güçlü  $\gamma$ -Co (f.c.c) faz yapısını ortaya çıkardığının güçlü bir kanıtı olarak kabul edilmiştir [13].

#### 3.2. SEM ve EDX analizi (SEM and EDX analysis)

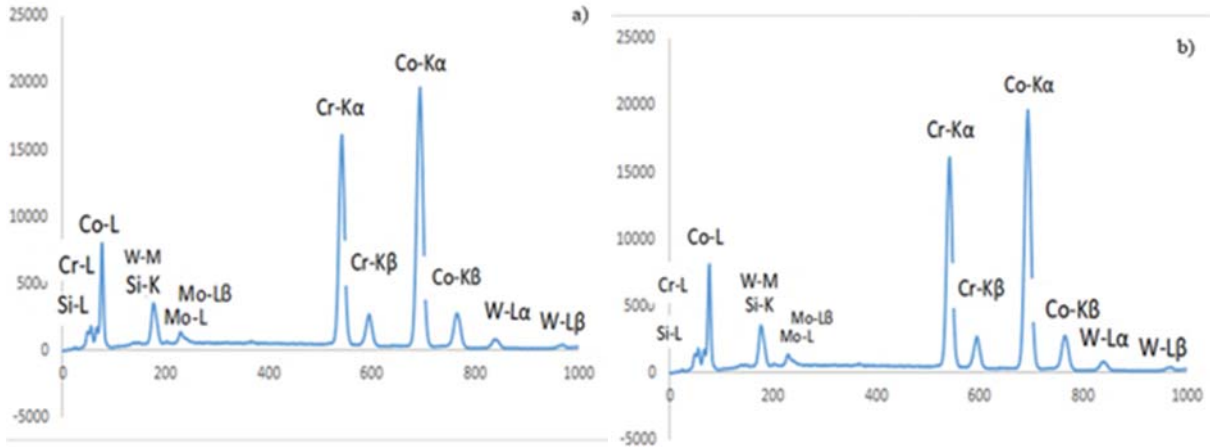
Eklemeli imalat üretim tekniğinde mikroyapısal özellik en önemli etmendir. Mikroyapısal özellikler, oksijen içeriği, gözeneklilik ve tane büyüklüğüne bağlı olmalarına göre analiz edilir. Bu yüzden EDX analizinde alaşımda bulunan elementlerin varlığı ve oksit miktarı ile ilgili sorunsal yapılar

ön plana çıkarken SEM analizinde numunelerin yüzey morfolojisi, gözenek yapıları ve tane büyüklüğü ile ilgili sorunsal kavramlara değinilmiştir. Şekil 3a ve Şekil 3b'de standart ve tavllanmış numunelere ait EDX spektrumları gösterilmektedir. Bu spektrumlarda da görüldüğü üzere numuneleri meydana getiren Kobalt (Co), Krom (Cr), Wolfram (W), Molibden (Mo) ve Silisyum (Si) elementlerine ait enerji kabuklarından tepe noktaları oluşmuştur. Spektrumlarda istenmeyen herhangi bir elemente ait özellikle oksitlenme tepe noktaları mevcut değildir. Spektrumlarda ortaya çıkan tepe noktaları sırasıyla; Kobalt (Co) için K- $\alpha$ , K- $\beta$  ve L enerjisi kabuklarından tepe noktaları oluşmuşken, Molibden (Mo) için L- $\beta$  ve L enerjisi kabuklarından tepe noktaları oluşmuş, Krom (Cr) için K- $\alpha$  ve K- $\beta$  enerjisi kabuklarından tepe noktaları oluşmuş, Wolfram (W) için L- $\alpha$  ve L- $\beta$  enerjisi kabuklarından tepe noktaları oluşmuş olup ve son olarak Silisyum (Si) için L ve K enerjisi kabuklarından tepe noktaları oluşmuştur.

Tablo 2'de, numunelerde kullanılan tüm alaşımların kimyasal bileşimi EDX analizi ile bulunmuştur. Yapılan bu analiz sonuçları tavlanan numunenin önemsenmeyecek derecede az oksitlendiğini göstermektedir. Şöyleki WL'de 0,06, MoL'de 0,32, SiK'de 0,12 ve OK'da ise 0,3 artış oranı elde edilmiştir. Ayrıca, alaşımı oluşturan metallerin karışım oranlarındaki yapının önemli ölçüde etkilenmediği genellikle ilk üretim bileşimine bağlı olduğu görülmektedir. Alaşımı oluşturan elementlerin varlığının kanıtı ve faz yapılarının önemli birer tahmin ögesi olarak oluşturulan SEM numune haritalandırılması sırasıyla standart numune için Şekil 4 ve tavllanmış numune için Şekil 5'de verilmiştir. Alaşımların SEM haritası numuneleri oluşturan elementlerin K ve L enerjisi kabuklarına göre oluşturulmuştur. Bu resimleri oluşturan eşleşmeler Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si alaşımı için; Şekil 4a Co-K, Şekil 4b Cr-K, numuneye ait Şekil 4c Mo-K, Şekil 4d Si-K ve Şekil 4e W-L enerjisi kabuklarını temsil etmektedir.



Şekil 2. W, Mo ve Si-katkılı Co-Cr alaşımların XRD analizi (XRD analysis of W, Mo and Si-doped Co-Cr alloy)



Şekil 3. EDX analizi sonuçları. (a) Standart numune, (b) Tavllanmış numune (EDX analysis results. (a) Standard sample, (b) Heat treated sample)

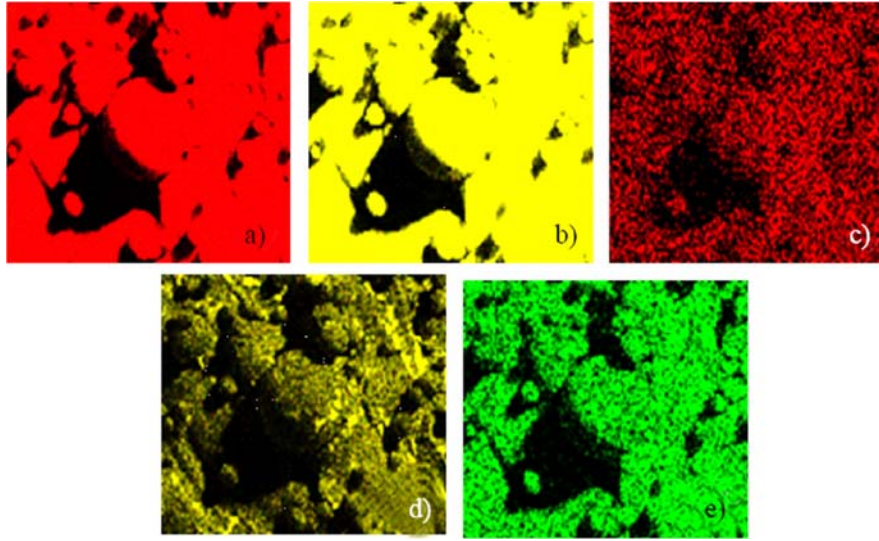


**Tablo 2.** EDX analizi sonucu alaşımların kimyasal bileşimi  
(Chemical composition of alloys as a result of EDX analysis)

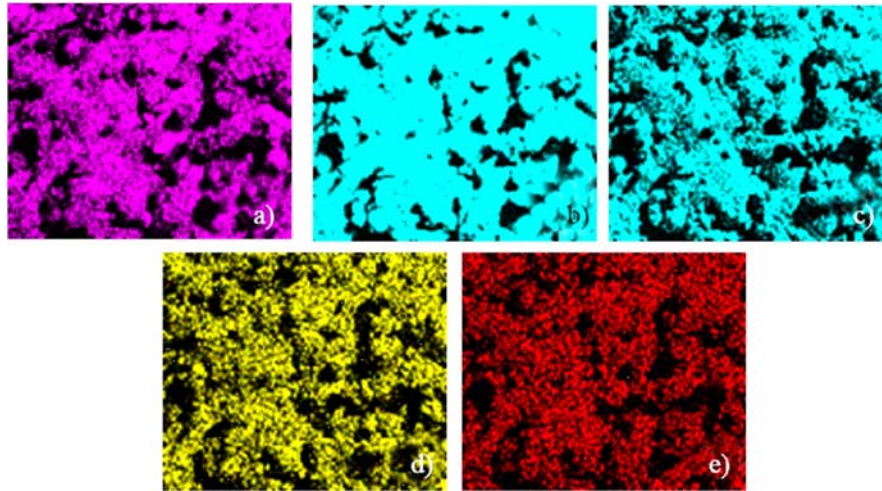
Bileşenler Element	Standart-Numune		Tavlanmış	
	Wt %	At %	Wt %	At %
CoK	61,99	60,94	60,95	59,67
CrK	26,51	29,54	26,16	29,03
WL	7,82	2,47	8,31	2,61
MoL	1,35	0,82	1,82	1,09
SiK	1,37	2,84	1,54	3,16
OK	0,94	3,4	1,23	4,44

Birçok durumda, W ve Si gibi ağır metallere veri elde etmek zordur, ancak SEM haritalamasından görülebileceği gibi, alaşımdaki yapıya eklenen W ve Si miktarları oldukça açıktır. Haritalama ayrıca, elementte oluşabilecek fazlar

hakkında önemli birer fikir kaynağıdır. Şekil 5 tavlanmış alaşımda, yapıda bulunan tüm elementlerin varlığı görülmektedir. Şekilde görülen SEM resimlerinin eşleme görüntülerinin sıralaması aynı tutulmuştur. Şekil 5a Co-K, Şekil 5b Cr-K, numuneye ait Şekil 5c Mo-K, Şekil 5d Si-K ve Şekil 5e W-L enerji kabuklarını temsil etmektedir. Burdan da görüleceği üzere Molibden (Mo) metalinin alaşımın yapısına daha homojen yayıldığı görülmektedir. Bu durum; Şekil 2 de gösterilmiş olan XRD difraktometresinde tavlanmış numune faz yapısında  $\gamma$ -Co (h.c.p) faz yapısına sahip  $Co_7Mo_6$ ,  $Co_3Mo$  ve  $Co_2Mo_3$  tespiti ile görülmektedir. Wolfram ve Silisyum gibi ağır metallere veri almak oldukça zordur, bilhassa XRD difraktometrelerinde, fakat SEM resimlerinde her iki numunede de yapıda mevcut olduğu açık olarak



**Şekil 4.** W, Si ve Mo katkılı Co-Cr alaşımlarının kabuk enerjilerine bağlı SEM eşleşmeleri. (a) Co-K, (b) Cr-K, (c) Mo-K (d) Si-K ve (e) W-L elementlere ait enerji kabuklarını temsil etmektedir  
(SEM mapping depending on the shell energies of W, Si and Mo doped Co-Cr alloy. (a) Co-K, (b) Cr-K, (c) Mo-K (d) Si-K and (e) W-L represent the energy shells of the elements.)



**Şekil 5.** W, Si ve Mo katkılı tavlanmış Co-Cr alaşımlarının kabuk enerjilerine bağlı SEM eşleşmeleri. (a) Co-K, (b) Cr-K, (c) Mo-K (d) Si-K ve (e) W-L elementlere ait enerji kabuklarını temsil etmektedir  
(SEM mapping of W, Si and Mo doped heat treated Co-Cr alloy depending on the shell energies. (a) Co-K, (b) Cr-K, (c) Mo-K (d) Si-K and (e) W-L represent the energy shells of the elements)

görülmektedir. Tavlanmış numune yapısında bulunan Wolfram (W), ve Silisyumda (Si) da Molibden (Mo) taneleri gibi yapı içerisinde daha homojen yayıldığı görülmektedir. Fakat bu metallere ait faz yapılarına difraktometrede rastlanmamış olmasına rağmen, Telu ve arkadaşları; Şekil 2 difraktometresinde bulunan  $\epsilon$ -(111),  $\gamma$ -(202),  $\gamma$ -(311) ve  $\gamma$ -(222) kristal yapılarında yüksek oranda Wolfram (W) metalinin varlığına rastladıklarını bu durumun kesin olmasada tavlanmış numunede Wolfram (W) metalinin yapıya homojen yayılımı ve faz yapılarına katılması sonucu oluştuğu zannedilmektedir. Telu ve arkadaşları bu yapılar da bulunan yüksek oranda Wolfram (W) varlığına numunelerin TEM analizi sonucu ulaşılmış olduklarını rapor etmişlerdir.

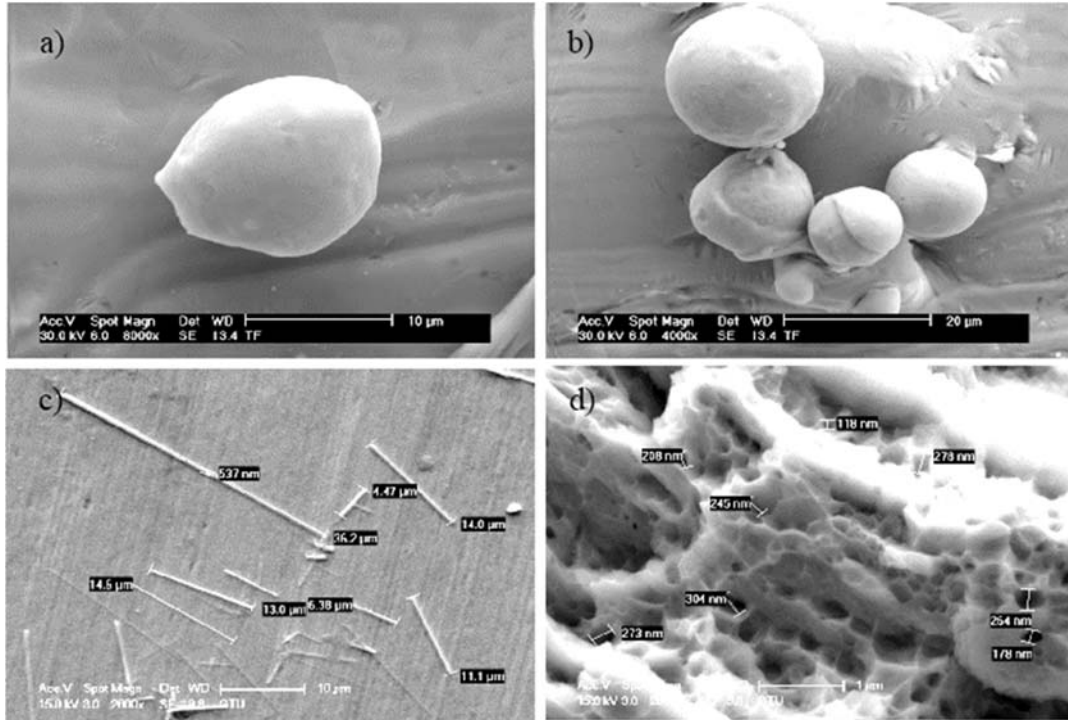
Eklemeli imalat üretim tekniği kullanılarak üretilen W, Si ve Mo katkılı Co-Cr standart alaşım Şekil 6 ve tavlanmış numune Şekil 7'de gösterilmiştir. Üretilen bu alaşımların tanecik morfolojisi'nin küresel biçimli olduğu Şekil 6a, Şekil 6b ve Şekil 7a, Şekil 7b, düzensiz şekiller, ya da küresel tanelerin üstünde uydular (küçük toz taneleri) ya da oyuk tanecikler mevcut değildir.

Şekil 6c'de ise görülen taneler çubuk şeklindedir ve birkaç tanenin uzunlukları sırasıyla 6,3  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 13  $\mu\text{m}$ , 14  $\mu\text{m}$ , 36  $\mu\text{m}$  olup ortalama olarak 15  $\mu\text{m}$  civarındadır. İlgili yüzeyin SEM analizinden sonra Şekil 6a, Şekil 6b olarak üretilen alaşımlar iki parçaya ayrılmış bu işlem ile tanelerin ve gözeneklerin çapı daha iyi analiz edilebilmiştir. Bu nedenle, Şekil 6d'de verilmiş olan SEM tarafından alınan resimler kırık yüzeyden çekilmiş fotoğrafları

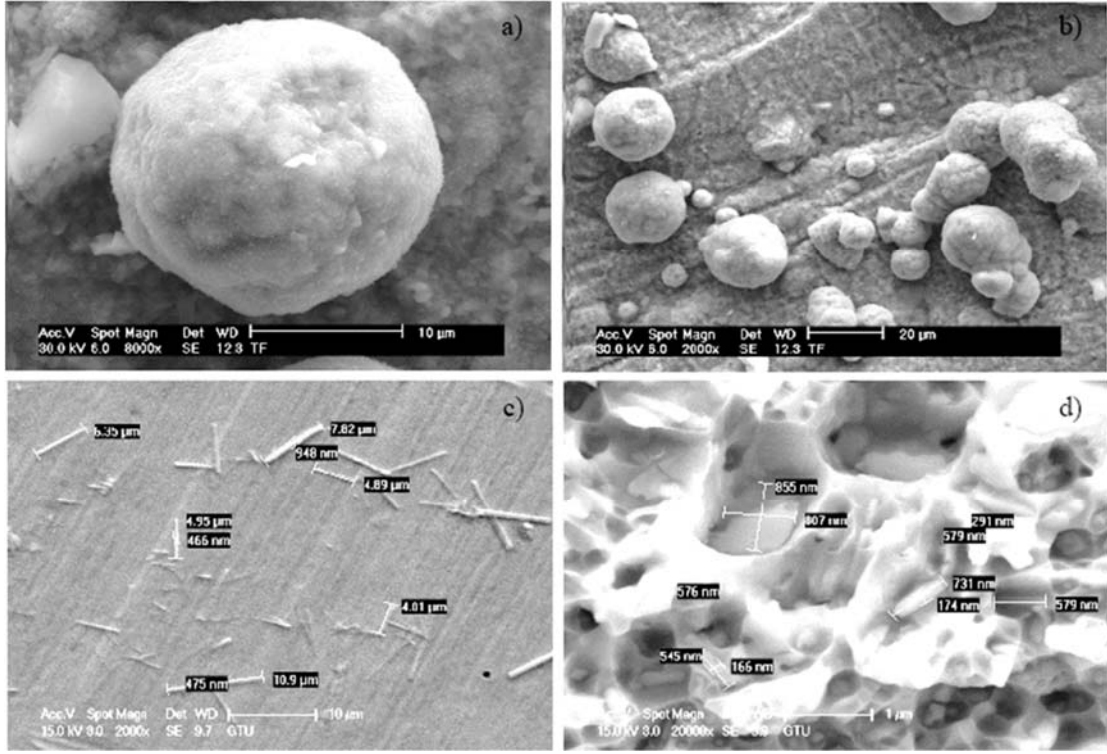
göstermektedir. Şekil 6d'de SEM görüntüleri irili ufaklı gözeneklerin mevcut olduğunu, bunun da ile 118-500 nm (118nm, 178nm, 208nm, 264nm, 273nm, 278nm ve 304nm) çapında değiştiği, genel yüzeyin daha kaba olduğu, bu yapıda görülmektedir. Şekil 7'de tavlanmış olan bir Co-Cr alaşımının SEM görüntüleri verilmiştir. Bu mikro fotoğrafları sırasıyla 5 ve 10  $\mu\text{m}$ 'den alınmıştır. Bu numunelerde bir kısım uyduların oluştuğu görülmektedir. Üretim öncesi alaşımların ölçülen tane büyüklüğü 30  $\mu\text{m}$  iken üretim sonrası her iki numune içinde tane büyüklüğü değerinin  $\sim 5 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Küresel tanelerin çapının tavlanmış numunede azaldığı gözlemlenmiş olup (5-10  $\mu\text{m}$ ), fakat numune yüzeyinde hafif kırıklar ve çatlaklar oluştuğu görülmüştür. Her iki numunede de küresel taneciklerin homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. Şekil 7c'de yine çubuk çubuk şeklinde taneler görünmekte olup fakat burada bu çubukların uzunluklarının daha az olduğu yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  civarında olduğu görülmektedir. (6,35 $\mu\text{m}$ , 4,01 $\mu\text{m}$ , 4,95 $\mu\text{m}$ , 4,75 $\mu\text{m}$ , 4,89 $\mu\text{m}$ , 7,82 $\mu\text{m}$ ) ve son olarak 948  $\mu\text{m}$  boyutlarında oluşan hexagonal taneler her iki numunede de gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu yapıdaki gözenek çapları, 150 nm, 194 nm, 254 nm, 271 nm, 237 nm, 323 nm, 408 nm, 229nm, 176 nm, 296 nm, 487 nm, 340 nm ve 296 nm olarak belirlenmiştir.

### 3.3. Alaşımların mikrosertlik ve yoğunluk ölçümü (Measurement Micro hardness and density of alloys)

Sertlik ve yoğunluk özellikleri, bir numunenin aşınma direncini ve penetrasyonunu gösterebilir ve malzemenin özellikleri hakkında geniş bir fikir ağı oluşturabilir. Vickers



Şekil 6. W, Mo ve Si katkılı Co-Cr esaslı alaşımın SEM resimleri a) ve b) küresel c) çubuk d) kırık yüzey (SEM images of W, Mo and Si doped Co-Cr alloy a) and b) spherical c) rod d) broken surface)



**Şekil 7.** W, Mo ve Si katkılı tavllanmış Co-Cr esaslı alaşımın SEM resimleri a) ve b) küresel c) çubuk d) kırık yüzey (SEM images of W, Mo and Si doped annealed Co-Cr alloy a) and b) spherical c) rod d) broken surface)

sertlik ölçümü, malzeme testleri arasında en az yıkıcı test yöntemidir. Vickers sertliği ile bir malzemenin mekanik özellikleri arasında benzer özellikler bildirilmiştir. Örneklerin yüzeyinin sertlik değerlerini elde etmek için Vickers sertlik çentik açma makinesi (MicroHardness Tester FM-310) kullanılmıştır. Sertlik değerleri 10 saniye boyunca 100 g yük altında alınmıştır. Sertlik değerleri, her bir numunenin yüzeyi üzerindeki 5 farklı noktadan alınmıştır. 5 Vickers değerinin ortalaması nihai sertlik değeri olarak kabul edilmiştir. Tablo 3'te görüldüğü gibi, tavlama işlemi alaşımın mikro sertlik değerini artırdığı gözlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni tamamen mikroyapı ve oluşan tane büyüklüğü ile alakalı olmasıdır. Şekil 6 ve Şekil 7'e bakıldığında tavlamanın oluşturmuş olduğu tane küçülmesi, örneğin, tane boyutu standart ve tavllanmış numunelerde sırasıyla 15 ve 10 µm olarak belirlenmiştir. Bu görülen tane küçülmesinin numunenin sertlik değerini artırmıştır.

**Tablo 3.** Alaşımların mikrosertlik değerleri [4]  
(Microhardness values of alloys [4])

Mikrosertlik testi	Co-Cr-Mo W-Si (kgf/mm <sup>2</sup> )	Tavllanmış Co-Cr-Mo-W-Si (kgf/mm <sup>2</sup> )
	371,3	330,1
W, Si ve Mo-katkılı Co-Cr alaşımı	348	440,9
	386	449,6
	398,8	452,7
	432,2	485,5
Ortalama Değer	387,26	431,76

Arşimet prensibi kullanılarak, numunelerin yoğunlukları değerleri belirlenmiştir. Yoğunluk hesaplama aşamasında kullanılan formül Eş. 2.

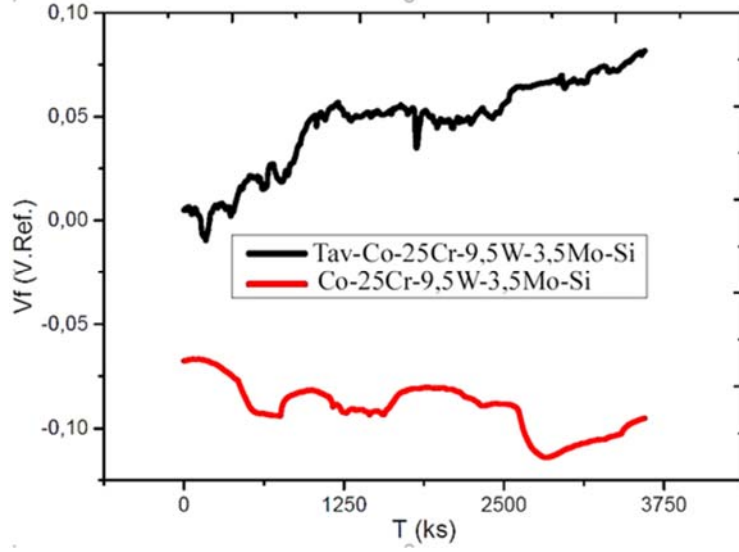
$$D_g = [W_a / (W_a - W_b)] * D_{H_2O} \quad (2)$$

Burada; D<sub>g</sub>, W<sub>a</sub>, W<sub>b</sub> ve D<sub>H<sub>2</sub>O</sub> değerleri sırasıyla numunenin görünür yoğunluğu, kuru örneğin havadaki ağırlığı, örneğin suyun suda asılı ağırlığı ve saf suyun yoğunluğudur. W, Si ve Mo katkılı Co-Cr alaşımları için hesaplanan yoğunluk değerlerinin sırasıyla 8,769 ve 8,691 g/cm<sup>3</sup> bulunmuştur. Ölçülen mikro sertlik ortalama değeri 387,26 HV iken tavllanmış numune 431,76 HV idi. Mikro sertlikte %11,4 artış görülmüştür. Yoğunluk değerinde %1,008 azalma görülmektedir.

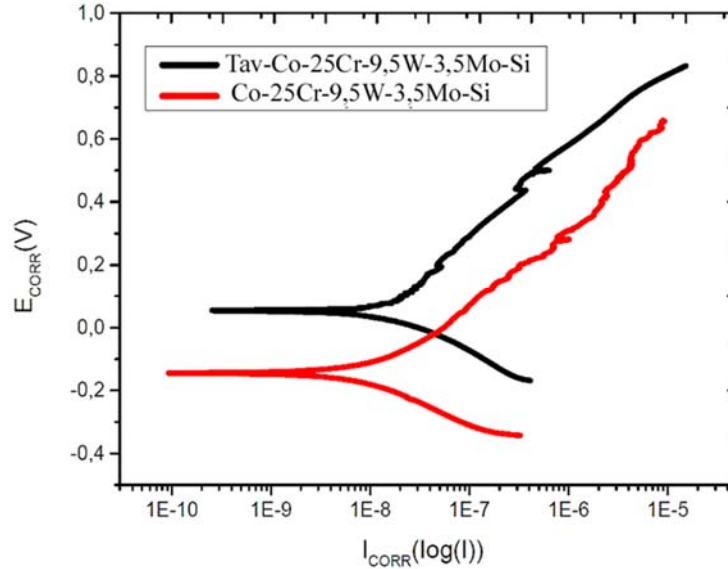
#### 3.4. Elektrokimyasal korozyon testi (Electrochemical corrosion tester)

Alaşımların Ringer çözeltisindeki 40 dakika boyunca açık devre potansiyel ölçümlerini göstermektedir Şekil 8. Tavllanmış W, Si ve Mo katkılı Co-Cr numunesi, ölçüm süresi boyunca termodinamik olarak kararlı davranış göstermiştir. Açık devre potansiyeli -95 mV'de ölçülmüşken Tavllanmış alaşım ise pozitif yönde sapsmış ve ölçümleri başlama potansiyelinden daha yüksek değerlerde tamamlamıştır. Bu tür davranışlar sergileyen numunelere yüzeylerinde oluşan koruyucu bir oksit tabakası neden olur. Bu koruyucu katmanın Molibden (Mo) katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 9'da ise alaşımların tafel extrapolasyon grafiklerini gösterilmektedir. Tavllanmış





Şekil 8. Alaşımların açık çevrim potansiyel eğrileri (Open loop potential curves of alloys)



Şekil 9. Alaşımların tafel extrapolasyon grafikleri (Tafel extrapolation graphs of alloys)

örneğin anodik kısmında kararsız veri potansiyelleri görülmektedir. Çoğu numunelerde anodik kısım çözünme durumu ile karşı karşı kaldığından yüzey çözümleri hızlı olmasına bağlı olarak karşılaşılan hallerde gözlemlenir. Beta A bölgesine bakıldığında standart numune tavlanmış numuneye oranla pasifleşme özelliğine daha yakın değerde olduğu görülür. Oysa korozyon akım ( $I_{CORR}$ ) değerlerine baktığımızda, tavlanmış örneğin mevcut değeri daha düşüktür.  $I_{CORR}$ ; tavlanmış Co-Cr-W-Mo-Si 12,80 nA,  $I_{CORR}$  Co-Cr-W-Mo-Si 29,30 nA. Ancak,  $E_{CORR}$ 'nin korozyon potansiyeli değerleri; tavlanmış Co-Cr-W-Mo-Si -145,0 mV ve  $E_{CORR}$  Co-Cr-W-Mo-Si 50,70 mV'dir. Tavlanmış numunenin korozyon değerine baktığımızda 410,5e-3 mpy, standart örneğin korozyon değeri ise 11,15e-3 mpy'dir. Görüldüğü gibi, tavlama korozyon oranı üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir [4].

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan analizler sonucunda SLM üretim tekniği kullanılarak homojen mikro yapıya sahip Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si dental alaşımının üretilebildiği görülmüştür. Co-24,7Cr-5,4W-5Mo-Si dental alaşımında, üretimden sonra ikinci ısıl işlem malzemenin mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde ciddi değişikliklere sebep olmaktadır. Buna göre, ikincil ısıl işlem sonrasında elde edilen başlıca bulgular aşağıda sıralanmıştır;

- Tavlama işlemi; malzemenin alaşımında kullanılan W, Si ve özellikle Mo'nin faz yapılarına daha fazla katılmasını sağlayarak (h.c.p) fazını baskılayarak (f.c.c) fazının yükselmesini sağlamıştır.

- Tane büyüklükleri ve gözenek yapılarının çapında ciddi derecede küçülme sağlamakta fakat bazı çatlakların yüzeyde oluşmasına sebep olmaktadır.
- Tane boyutu azaldığı için Mikrosertlik değerini artırırken malzemenin yoğunluk değerini düşürmektedir.
- Korozyon oranı üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Yapı daha incelediğinden dolayı gözenek oranı azaldığı için herhangi katman oluşumuna engel olduğu anlaşılmaktadır.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Alharbi, N., Wismeijer, D., & Osman, R. B. Additive Manufacturing Techniques in Prosthodontics: Where Do We Currently Stand? A Critical Review, *International Journal of Prosthodontics*, 30 (5), 474-484, 2017.
2. Suresh, G., Narayana, K. L., & Mallik, M. K. Hardness, wear and corrosion properties of Co-Cr-W alloy deposited with laser engineered net shaping in medical applications. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 8 (8), 1951-1955, 2019.
3. Al Jabbari, Y. S., Barmpagadaki, X., Psarris, I., & Zinelis, S. Microstructural, mechanical, ionic release and tarnish resistance characterization of porcelain fused to metal Co-Cr alloys manufactured via casting and three different CAD/CAM techniques. *Journal of prosthodontic research*, 63 (2), 150-156, 2019
4. Aygül, E., Yalçinkaya, S., Şahin, Y., Corrosion characteristics of an additive-manufacturing cobalt-chrome-wolfram biomedical alloy under heat-treated and molybdenum-doped conditions *Materiali in Tehnologije*, 54 (4), 535-540, 2020.
5. Aygül, A.G.E., Yalçinkaya, Ö. Ü. S., Şahin, Y., Biyomedikal uygulamalarda kullanılan co-cr-w ve co-cr-mo metal alaşımlarının eklemeli imalat yöntemi ile üretilmesi, *Mühendislik ve multidisipliner yaklaşımlar*, 30. prof. dr. ayşegül akdoğan eker prof. dr. adnan dikicioğlu, Güven Plus Grup A.Ş. Yayınları: Aralık, 30-36, 2019.
6. Wang, B., An, X., Liu, F., Song, M., Ni, S., & Liu, S. Influence of Nitrogen on Microstructure, Mechanical Properties and Martensitic Phase Transformation of Co-26Cr-5Mo-5W Alloys by Selective Laser Melting. In *TMS 2019 148th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings* 17 (2), 433-442, 2019.
7. Chen, Z. W., Phan, M. A. L., & Darvish, K. Grain growth during selective laser melting of a Co-Cr-Mo alloy. *Journal of Materials Science*, 52, 7415-7427, 2017.
8. Hansen, D.C. Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario. *The Electrochemical Society Interface*, 17 (2), 31, 2008.
9. Manam, N. S., et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 701, 698-715, 2017.
10. Zaki, M. Development in Artificial Joints Materials, Analysis and Manufacture Techniques.(Dept. M). *MEJ. Mansoura Engineering Journal*, 27.1, 13-30, 2021
11. Talha, Mohd, et al. Role of protein adsorption in the bio corrosion of metallic implants—A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 176, 494-506, 2019.
12. Barucca, G., et al. Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering. *Materials Science and Engineering*: 48, 263-269, 2015.
13. Mengucci, P., Barucca, G., Gatto, A., Bassoli, E., Denti, L., Fiori, F., ... & Czyska-Filemonowicz, A. Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo-W biomedical alloy produced by laser sintering. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 60, 106-117, 2016.